

PCT/JP00/C4007

18.07.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE

JP 00 / 4007 JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 12 SEP 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 8月13日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第229162号

出 願 人

Applicant(s):

株式会社東芝

株式会社エイ・ティー・バッテリー

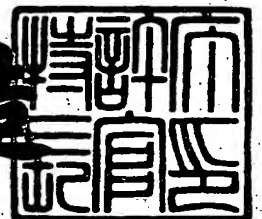
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 8月25日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3066605

【書類名】 特許願

【整理番号】 12097601

【提出日】 平成11年 8月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C25B

【発明の名称】 非水電解液二次電池用の正極、およびそれを利用した電池、ならびにその製造法

【請求項の数】 13

【発明者】

【住所又は居所】 東京都府中市東芝町 1 番地 株式会社東芝 府中工場内

【氏名】 居 安 巨太郎

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区末広町 2 丁目 4 番地 株式会社東芝 京浜事業所内

【氏名】 鈴 木 信 和

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝 横浜事業所内

【氏名】 酒 井 亮

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝 横浜事業所内

【氏名】 白 川 康 博

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区堀川町 7 2 番地 株式会社エイ・テ
ィーバッテリー内

【氏名】 三 井 久 安

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区堀川町 7 2 番地

【氏名又は名称】 株式会社 東 芝

【特許出願人】

【識別番号】 593052763

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区堀川町 7 2 番地

【氏名又は名称】 株式会社 エイ・ティーバッテリー

【代理人】

【識別番号】 100064285

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐 藤 一 雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100067079

【弁理士】

【氏名又は名称】 小 野 寺 捷 洋

【選任した代理人】

【識別番号】 100091487

【弁理士】

【氏名又は名称】 中 村 行 孝

【選任した代理人】

【識別番号】 100094640

【弁理士】

【氏名又は名称】 紺 野 昭 男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004444

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711285

【包括委任状番号】 9711283

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解液二次電池用の正極、およびそれを利用した電池、
ならびにその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒子状の金属性不純物が除去された正極と、負極と、正極および負極の間に配置されたセパレーターと、正極と負極の間に充填された、リチウム塩を含む非水電解液とからなることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】

粒子状の金属性不純物の粒子径が $20 \mu\text{m}$ 以上である、請求項 1 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】

正極が、リチウムと、コバルト、マンガン、ニッケル、および鉄からなる群から選ばれる金属との複合酸化物からなるものである、請求項 1 または 2 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 4】

正極が、リチウム-コバルト複合酸化物からなるものであり、正極中の不純物が、鉄 200 ppm 以下、銅 50 ppm 以下、亜鉛 20 ppm 以下、ニッケル 400 ppm 以下、およびマンガン 40 ppm 以下である、請求項 3 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 5】

粒子状の金属性不純物が除去されていることを特徴とする、非水電解液二次電池用の正極。

【請求項 6】

非水電解液二次電池用の正極の原料である複合酸化物の粉末から粒子状の金属性不純物を除去する工程を設けたことを特徴とする、非水電解液二次電池用の正極の製造法。

【請求項 7】

複合酸化物が、リチウムと、コバルト、マンガン、ニッケル、および鉄からな

る群から選ばれる金属とからなるものである、請求項 6 に記載の非水電解液二次電池用の正極の製造法。

【請求項 8】

(A) リチウム化合物と、コバルト、マンガン、ニッケル、および鉄からなる群から選ばれる金属の化合物との混合物を準備し、焼成してリチウム複合酸化物からなる活物質を調製する工程、

(B) その活物質を粉砕する工程、

(C) 粉砕された活物質に必要な添加物を添加して混合し、活物質合剤を調製する工程、

(D) 活物質合剤に溶媒およびバインダーを加えてスラリーとし、集電体に塗布し、引き続いて乾燥する工程

とからなる非水電解液二次電池用の製造法において、工程 (B) または工程 (C) に引き続いて、粒子状の金属性不純物を除去する工程 (X) が設けられたことを特徴とする、非水電解液二次電池の正極の製造法。

【請求項 9】

工程 (X) において、分級機により粒子状の金属性不純物を除去する、請求項 8 に記載の非水電解液二次電池の正極の製造法。

【請求項 10】

分級機が、粒子に作用する遠心力と中心向きの空気抵抗力との釣り合い関係から分級を行う乾式分級機である、請求項 9 に記載の非水電解液二次電池の正極の製造法。

【請求項 11】

前記乾式分級機において、分級点を $1.5 \mu\text{m}$ として、 $20 \mu\text{m}$ 以上の粒子状の金属性不純物を除去する、請求項 10 に記載の非水電解液二次電池の正極の製造法。

【請求項 12】

工程 (X) に先だって、活物質または活物質合剤に含まれる凝集粒子を粉砕装置で粉砕する、請求項 9～11 のいずれか 1 項に記載の非水電解液二次電池の正極の製造法。

【請求項 13】

分級機によって除去された、粒子状の金属性不純物を含む成分を、再度分級機により分級し、粒子状の金属性不純物を含まない成分を回収する工程をさらに設けた、請求項 9～11 のいずれか 1 項に記載の非水電解液二次電池の正極の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム電池などの非水電解液二次電池に用いる活物質の製造法および非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、モバイルパソコン、携帯電話、一体型ビデオカメラ、ポータブル CD (MD) プレーヤーなどの電子機器は、小型化、軽量化が急速に進んでおり、これらの電源となる二次電池は、高容量化、高サイクル寿命化が要望されている。

【0003】

このような用途に用いられる非水電解液二次電池においては、非水電解液のイオン伝導度が低いので、大電流を取り出すためには、水系二次電池に比べて電極面積を大きくとる必要がある。このため、通常の非水電解液二次電池は、セパレーターを介して正極と負極とが渦巻き状に巻きつけられてコイル状にされ、円筒型電池として構成されている。

【0004】

このように構成された非水電解液二次電池の中でも、例えば特公平 4-24831 号公報において提案されているような、負極の活物質としてリチウムイオンをドーブまたは脱ドーブできる高結晶性の黒鉛材料を用いた非水電解液二次電池は、リチウム金属またはその合金を用いた二次電池に比べて、安全性の点で格段に優れており、単セルの電圧が高く、高エネルギー密度が得られることから注目されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら上述したような従来の非水電解液二次電池においては、初期充電時に電圧低下不良が起き、電池としての製品歩留まりが悪くなるという問題があった。この現象について、本発明者らは検討を行った。

【0006】

従来の一般的な非水電解液二次電池用の正極の製造法は、図4の工程フローチャートに示すとおりである。まず、焼成工程aで、リチウム化合物、例えば炭酸リチウム、とコバルト化合物、例えば四三酸化コバルト、とを混合し、空気中約900℃で焼成して、正極活物質であるリチウム-コバルト複合化合物を合成する。次に、粉碎工程bで、リチウム-コバルト複合酸化物を数ミクロン〜数十ミクロンの大きさに粉碎する。次に、添加物混合工程cで粉碎された活物質に導電性フィラーなどの添加物を加え、均一になるまで混合して活物質合剤を得る。得られた活物質合剤を塗布工程dにおいて、バインダーおよび溶剤を加えて混合し、スラリーにしたあと、分散装置で、活物質、フィラー、バインダーを十分に分散させ、塗布機で集電体（金属箔）上に塗布し、さらに加熱して乾燥させた後、プレスで加圧して集電体に密着させる。その後、スリット工程eで所定の寸法に切断して非水電解液二次電池用の正極が得られる。

【0007】

このような工程からなる、正極用電極の従来の製造法では、原料中に含まれる粒子状の不純物、あるいは製造工程において活物質と機器が接触することにより機器の構成材料が摩耗し、粒子状の不純物となって活物質中に混入していることが多いことがわかった。機器と接触することにより生じる粒子状の不純物は、鉄、銅、ニッケル、亜鉛、SUSなどの金属または合金を含む粒子であり、定量すると数ppmから数10ppmと微量であった。また、これらの粒子径は明確ではないが10μm程度から数100μmのオーダーと推測される。

【0008】

このような微量で粒子径の小さい粒子状の不純物は、従来は見逃されていたものであり、また着目されたとしても、その除去は困難であった。従来、磁力を利用した除鉄器が用いられることはあったが、磁石により集めることのできない金

属類もあるため、事実上、前記の粒子状不純物を十分に除去する方法もなかった。

【0009】

しかし、本発明者らの検討によると、このような粒子状不純物は、非水電解液二次電池の製造において問題となることがわかった。原料あるいは電極製造工程から混入した粒子状の不純物を含んだ電極を使用して電池を組み立てて充電すると、高い正極電位により、粒子状の不純物中の金属がイオンとなって溶出し、溶出した金属イオンがセパレーターを貫通して負極側で還元され、析出した金属が積層されて盛り上がり、セパレーターをつきやぶってしまい、マイクロショートを起こすことがある。また、正極、負極活物質の表面に存在する数 $10\mu\text{m}$ の粒子状不純物が、充電時に負極活物質へのリチウムイオンのインターカレーションにより、負極活物質が膨張し、正極、セパレーター、および負極に圧力が加わり、粒子状の不純物がセパレーターを貫通して、マイクロショートを起こすこともある。

【0010】

この様に、活物質中に混入した粒子状の不純物に起因するマイクロショートが発生し、初期充電時に電圧低下不良を起こし、歩留まりが低下することがわかった。

【0011】

本発明はこのような問題に対処するためになされたものであり、初期充電時において正極および負極間のマイクロショートにより起きる電圧低下不良を少なくし、歩留まりの高い非水電解液二次電池および非水電解液二次電池用の正極製造方法を提供することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

【発明の概要】

<要旨>

本発明の非水電解液二次電池は、粒子状の金属性不純物が除去された正極と、負極と、正極および負極の間に配置されたセパレーターと、正極と負極の間に充

填された、リチウム塩を含む非水電解液とからなること、を特徴とするものである。

【 0 0 1 3 】

また、本発明の非水電解液二次電池用の正極は、粒子状の金属性不純物が除去されていること、を特徴とするものである。

【 0 0 1 4 】

また、本発明の非水電解液二次電池の正極の製造法は、

(A) リチウム化合物と、コバルト、マンガン、ニッケル、および鉄からなる群から選ばれる金属の化合物との混合物を準備し、焼成してリチウム複合酸化物からなる活物質を調製する工程、

(B) その活物質を粉砕する工程、

(C) 粉砕された活物質に必要な添加物を添加して混合し、活物質合剤を調製する工程、

(D) 活物質合剤に溶媒およびバインダーを加えてスラリーとし、集電体に塗布し、引き続いて乾燥する工程

とからなるものであって、工程 (B) または工程 (C) に引き続いて、粒子状の金属性不純物を除去する工程 (X) が設けられたこと、を特徴とするものである

【 0 0 1 5 】

< 効果 >

本発明の非水電解液二次電池用の正極、およびそれを用いた本発明の非水電解液二次電池は、初期充電時において正極および負極間のマイクロショートにより起きる電圧低下不良が少ないものである。また、本発明の非水電解液二次電池の正極の製造法によれば、製造される正極を用いた電池の初期充電時における電圧低下不良の頻度を下げることができ、製造される正極およびその正極を用いた非水電解液二次電池の製造歩留まりを改良することができる。

【 0 0 1 6 】

[発明の具体的説明]

< 非水電解液二次電池用の正極 >

本発明の非水電解液二次電池用の正極は、粒子状の金属性不純物が除去されているものである。

【0017】

ここで、非水電解液二次電池は特に限定されるものではないが、一般的には、正極と、負極と、正極および負極の間に配置されたセパレーターと、正極と負極の間に充填された非水電解液とからなるものである。

【0018】

そして、本発明において正極は一般に金属酸化物を焼結させたものであり、本発明においてはその正極が粒子状の金属性不純物が除去されていることを特徴とする。本発明の非水電解液二次電池用の正極の原料は、負極を構成する材料と、正極および負極の間に充填される非水電解液の種類により選択される。このような材料のひとつとしては、一般的には金属酸化物または複数の金属を組み合わせたものの複合酸化物が挙げられ、特にリチウムと、コバルト、マンガン、ニッケル、および鉄からなる群から選ばれる金属との複合酸化物が好ましい。好ましい複合酸化物としては具体的には、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、および LiFeO_2 が挙げられる。リチウム複合酸化物はリチウムイオンの挿入または脱着が起こりやすい層状構造などを有するため、これらの複合酸化物を用いた非水電解液二次電池は、充放電特性およびサイクル性に優れるという利点がある。

【0019】

本発明の非水電解液二次電池用の正極は、これらの金属酸化物の粉末を焼成して活物質を調製し、その活物質を粉砕し、粉砕された活物質に必要な添加剤類を添加して集電体上に塗設することにより製造されるのが一般的である（詳細後記）。本願発明の非水電解液二次電池は、この製造過程の途中で、粒子状の金属性不純物が除去されたものである。

【0020】

ここで金属性不純物とは、正極の構成に必要な金属酸化物以外の、金属または金属イオンを含むものをいう。このような金属性不純物は、様々な理由で正極の材料中に混入するが、主に原料である金属酸化物中にあらかじめ含まれていたり、正極の製造過程において、活物質が製造機器と接触することにより、製造機器

壁面が削り取られて混入したりする。従って、これらの金属性不純物は、鉄、銅、ニッケル、亜鉛、SUSなどの金属または合金であることが多い。本願発明者らの検討によれば、このような金属性不純物のうち、特に粒子径の大きな粒子状の金属性不純物は、非水電解液二次電池の正極中に含まれると、初期充電時の電圧低下不良の原因となる。すなわち、このような粒子状の金属性不純物を含む非水電解液二次電池を初期充電すると、高い正極電位により、粒子状の不純物中の金属が酸化されイオンとなって溶出し、溶出した金属イオンがセパレータを貫通して負極側で還元され、還元された金属が負極上で析出し、堆積して、セパレータを貫通し、さらには正極に接触してマイクロショートすると考えられる。このような現象は金属性不純物の粒子径が大きいほど顕著になる。すなわち、金属性不純物粒子の表面は酸化されているのが普通であるが、粒子径の大きな粒子は、酸化されていない内部に金属イオンを比較的多量に含んでいる。従って比較的大きな粒子は、溶出する金属イオンの量が多いため、よりマイクロショートを起こしやすい。また、粒子径の大きな粒子は、正極、または負極活物質の表面に存在する場合、充電時に負極活物質へのリチウムイオンのインターカレーションがおこり、負極活物質が膨張することにより、正極、セパレーター、および負極に圧力が加わり、粒子状の不純物がセパレータを貫通し、正極および負極の間でマイクロショートを起こしやすいものと考えられる。このような現象を抑制して、初期充電時の電圧低下不良を低減させるために、正極中には、 $20\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\mu\text{m}$ 、以上の粒子状の金属性不純物が含まれないことが好ましい。ここで、粒子径は、走査型電子顕微鏡で観察したときの投影断面積から求めた球換算の直径である。

【0021】

また、前記したような不良発生のメカニズムから、非水電解液二次電池の正極は、不純物イオンとなりやすい金属を含む金属性不純物が除去されていることが好ましい。例えば、非水電解液二次電池の正極の材料として、好ましく用いられるリチウム-コバルト複合酸化物を用いる場合、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、またはマンガンなどの含有量がより少ないことが好ましい。

【0022】

本発明者らが、各元素のトータル不純物量と粒子状の不純物量と電圧低下不良率の関係を調べた結果、トータル不純物量に比例して、粒子状の不純物量も比例して増加し、電圧低下不良率も増加する傾向が見られた。このような不純物元素を含む正極について、試験電池を作成し、その初期充電時における電圧低下不良を調べたところ、鉄200 p p m以下、銅50 p p m以下、亜鉛20 p p m以下、ニッケル400 p p m以下、およびマンガン40 p p m以下であるとき、不良率が1 %以下となって実用的な範囲であり、不純物元素がこのような範囲内であることが好ましいことがわかった。さらには、鉄100 p p m、銅25 p p m、亜鉛10 p p m、ニッケル100 p p m、およびマンガン20 p p mで電圧低下不良率はほぼゼロになり、不純物元素がこのような範囲であることがより好ましい。

【0 0 2 3】

但し、このようにトータルの元素不純物量を下げるには、原料管理、工程管理、不純物除去装置の運転条件、活物質の歩留まりなどを充分考慮する必要がある。

【0 0 2 4】

＜非水電解液二次電池＞

本発明の非水電解液二次電池は、前記した本発明の非水電解液二次電池用の正極を用いたものである。

【0 0 2 5】

本発明の非水電解液二次電池は、前記の正極を用いたものであれば、その他の構成は、一般的な非水電解液二次電池の構成と同様の構成とすることができる。具体的には、本発明の非水電解液は、粒子状の金属性不純物が除去された正極と、負極と、正極および負極の間に配置されたセパレーターと、正極と負極の間に充填された、リチウム塩を含む非水電解液とからなるものである。負極、および非水電解液は、正極の種類、およびその他必要に応じて選択されるが、具体的には、負極としては、炭素質物、カルコゲン化合物、軽金属、およびその他を挙げることができる。

【0 0 2 6】

前記炭素質物としては、熱分解気相炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニ

ードルコークス、石油コークスなど）、グラファイト類（天然グラファイト、人造グラファイト、繊維状グラファイト、球状グラファイトなど）、ガラス状炭素類、および有機高分子化合物体（フェノール樹脂、フラン樹脂などを適当な温度で熱処理したもの）が挙げられ、特にメソフェーズピッチ系炭素が好ましい。前記メソフェーズピッチ系炭素の中でも、2500℃以上で黒鉛化させたメソフェーズ球状カーボンが特に好ましい。

【0027】

また、前記カルコゲン化合物としては、二硫化チタン(TiS_2)、二硫化モリブデン(MoS_2)、セレン化ニオブ(NbSe_2)などを挙げることができる。このようなカルコゲン化合物を負極に用いると、前記二次電池の電圧は降下する場合があるが、負極の容量が増加するため、二次電池の容量は向上する傾向にある。さらに、これらの負極はリチウムイオンの核酸速度が大きいため、二次電池の急速充放電性能も向上する。

【0028】

また、前記軽金属としては、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム合金、リチウム合金などを挙げることができる。

【0029】

一方、非水電解液としては、非水溶媒に電解質（一般にリチウム塩）を溶解させたものが用いられる。

【0030】

前記非水溶媒としては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)などの環状カーボネート、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)などの鎖状カーボネート、1,2-ジメトキシエタン(DME)、ジエトキシエタン(DEE)などの鎖状エーテル、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)などの環状エーテルやクラウンエーテル、 γ -ブチロラクトン(γ -BL)などの脂肪酸エステル、アセトニトリル(AN)などの窒素化合物、スルホラン(SL)やジメチルスルホキシド(DMSO)などの硫黄化合物などから選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

【0031】

中でも、EC、PC、および γ -BLからなる群から選ばれる少なくとも1種類からなるものや、EC、PC、および γ -BLからなる群から選ばれる少なくとも1種類と、DMC、MEC、DEC、DME、DEE、THF、2-MeTHF、およびANからなる群から選ばれる少なくとも1種類との混合溶媒を用いることが好ましい。また、負極に前記リチウムイオンを吸蔵または放出する炭素質物を含むものを用いる場合には、前記の負極を備えた二次電池のサイクル寿命を向上させる観点から、(1)EC、PC、および γ -BL、(2)EC、PC、およびMEC、(3)EC、PC、およびDEC、(4)EC、PC、およびDEE、(5)EC、およびAN、(6)EC、およびMEC、(7)PC、およびDMC、(8)PC、およびDEC、または(9)EC、およびDEC、の組み合わせから選択される混合溶媒を用いることが好ましい。

【0032】

また、前記電解質としては、例えば過塩素酸リチウム(LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)、ホウフッ化リチウム(LiBF_4)、六フッ化ヒ素リチウム(LiAsF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF_3SO_3)、四塩化アルミニウムリチウム(LiAlCl_4)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$]、およびその他のリチウム塩を挙げることができる。中でも LiPF_6 、 LiBF_4 、または $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いると導電性や安全性が向上するために好ましい。

【0033】

これらの電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5~2.0モル/リットルの範囲にすることが好ましい。

【0034】

本発明の非水電解液二次電池は、従来のものと同様に用いることができ、小型かつ軽量であることから、モバイルパソコン、携帯電話、一体型ビデオカメラ、ポータブルCD (MD) プレーヤーなどの携帯用電子機器に用いるのに適している。

【0035】

<非水電解液二次電池用の正極の製造法>

本発明の非水電解液二次電池用の正極の製造法によれば、粒子状の金属性不純物を含まない正極を製造することができる。

【0036】

すなわち、本発明の非水電解液二次電池の正極の製造法は、

(A) リチウム化合物と、コバルト、マンガン、ニッケル、および鉄からなる群から選ばれる金属の化合物との混合物を準備し、焼成してリチウム複合酸化物からなる活物質を調製する工程、

(B) その活物質を粉碎する工程、

(C) 粉碎された活物質に必要な添加物を添加して混合し、活物質合剤を調製する工程、

(D) 活物質合剤に溶媒およびバインダーを加えてスラリーとし、集電体に塗布し、引き続いて乾燥する工程

とからなるものであって、工程 (B) または工程 (C) に引き続いて、粒子状の金属性不純物を除去する工程 (X) が設けられている。

【0037】

工程 (A) では、原料であるリチウム化合物と、コバルト、マンガン、ニッケル、および鉄からなる群から選ばれる金属の化合物との混合物を準備し、焼成してリチウム複合酸化物からなる活物質が調製される。

リチウム化合物、およびコバルト、マンガン、ニッケル、および鉄からなる群から選ばれる金属の化合物としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の化合物を用いることができるが、具体的には、リチウム、コバルト、マンガン、ニッケル、および鉄の炭酸塩、硫酸塩、酸化物、硝酸塩、水酸化物、およびその他が用いられる。

【0038】

また、リチウムと、コバルト、マンガン、ニッケル、および鉄からなる群から選ばれる金属との複合化合物、例えば $\text{LiCo}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{NiCo}(\text{OH})_2$ 、およびその他を用いることもできる。本発明においては、このような複合化合物も、リチウム化合物と、コバルト、マンガン、ニッケル、および鉄からなる群から選ばれる金属の化合物との混合物に含めるものとする。

【0039】

これらの混合物は、金属性不純物が少ないものを用いることが好ましく、また

焼成に先立って、金属性不純物を除去するための精製を行うこともできる。

【0040】

さらに準備された混合物を焼成して、リチウム複合酸化物からなる活物質を調製する。焼成は、一般に空气中、650～950℃で行われる。特に、好ましく用いられる LiCoO_2 を主体とした活物質の合成は、850～950℃で行われることが好ましい。

【0041】

工程(B)では、工程(A)で調製された活物質が粉碎される。粉碎の程度は、目的とする正極の用途などによって決まるが、一般に平均粒子径が $0.5\sim 15\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\sim 10\mu\text{m}$ 、となるように粉碎される。粉碎には、任意の粉碎機を用いることができるが、例えばボールミル、乳鉢、カッターミル、ハンマーミル、ジェットミル、ピンミル、およびその他を用いることができる。ここで、新たな粒子状の金属性不純物を混入させないように、活物質が接触しうる機器の表面をセラミック類でコーティングすることもできる。

【0042】

工程(C)では、粉碎された活物質に必要な添加物が添加および混合され、活物質合剤が調製される。必要な添加剤としては、アセチレンブラック、グラファイト、カーボンブラックなどの導電性フィラーが挙げられる。これらの添加剤においても、金属性不純物が少ないことが好ましい。

【0043】

工程(D)では、活物質合剤に溶媒が加えられてスラリーとされ、集電体に塗布され、引き続いて乾燥される。

【0044】

添加される溶媒は特に限定されないが、水、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド(DMF)、およびその他が挙げられる。また、バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、およびその他が挙げられる。

【0045】

また、集電体としては、金属箔、例えばアルミニウム箔、チタン箔、アルミニウムメッシュ、チタンメッシュ、およびその他が用いられる。

【0046】

本発明の非水電解液二次電池用の正極の製造法においては、前記の工程（B）または工程（C）に引き続いて、粒子状の金属性不純物を除去する工程（X）が設けられていることを特徴とする。

【0047】

本発明の製造法では、粒子状の不純物を除去する工程（X）を、活物質を粉砕する工程（B）、または活物質に添加剤を加えて活物質合剤を調製する工程（C）の次に設けたものである。

【0048】

工程（B）のあとに工程（X）を行う本発明の製造法は、図1（A）に示す通りである。ここでは活物質を焼成する焼成工程、活物質を粉砕する粉砕工程、粒子状の金属性不純物を除去する工程、活物質に導電性フィラー等の添加物を加えて混合する添加物混合工程、バインダー、溶媒を加えて混合し、スラリーにした後、集電体（金属箔）上に塗布し、加熱して乾燥させた後、プレスで加圧して形成した層の厚みを調整する塗布工程、所定の寸法に切断するスリット工程の順に構成されている。

【0049】

このように構成された本発明の製造法の一形態において、粒子状の金属性不純物を除去する工程は、活物質を粉砕する粉砕工程の後に設けられているので、原料、例えば炭酸リチウム、および酸化コバルト、中に存在する微量の粒子状の機属性不純物、あるいは焼成工程、または粉砕工程から混入する微量の粒子状の金属性不純物を取り除くことができる。

【0050】

工程（C）のあとに工程（X）を行う本発明の製造法は、図1（B）に示す通りである。ここでは活物質を焼成する焼成工程、活物質を粉砕する粉砕工程、活物質に導電性フィラー等の添加物を加えて混合する添加物混合工程、粒子状の不純物を除去する工程、バインダー、溶媒を加えて混合し、スラリーにした後、集

電体(金属箔)上に塗布し、加熱して乾燥させた後、プレスで加圧して集電体に密着させる塗布工程、所定の寸法に切断するスリット工程の順に構成されている。

【0051】

このように構成された本発明の製造法の一形態において、粒子状の金属性不純物を除去する工程は、活物質に導電性フィラー等の添加剤を加えて混合する添加剤混合工程の後に設けられているので、原料、例えば炭酸リチウム、および酸化コバルト、存在する微量の粒子状の金属性不純物、ならびに焼成工程、および粉碎工程から混入する微量の粒子状不純物、さらにフィラー等の添加物に含まれる微量の粒子状の金属性不純物、添加物混合工程から混入する微量の粒子状の金属性不純物を取り除くことができる。しかしこの場合、分級すると導電性フィラー、添加物の一部は密度が活物質より小さいことがあるため、微粒子を回収するサイクロンを通過し、フィルターで捕捉および回収され、残りの活物質を含む粒子がサイクロンで回収される場合がある。このように、目的とする活物質合剤が、フィルター側とサイクロン側に分離した状態で回収されるので、後で両方を再混合する必要がある。

【0052】

本発明の製造法の工程(X)において、粒子状の金属性不純物を除去する方法は特に限定されないが、分級機を用いる方法、スクリーンを用いる方法、除鉄機を用いる方法、およびその他が挙げられる。

【0053】

これらのうち、分級機は、粒子径および密度の差によって、活物質、または活物質合剤から粒子状の不純物を効果的に除去することができるので、本発明の方法に好ましく用いられる。スクリーンを用いる方法では、除去対象物質である粒子状の金属性不純物と目的とする活物質との粒子径の差で除去するので、活物質に対して粒子状の金属性不純物の粒子径が十分大きい場合には有効である。しかし、目的とする活物質と粒子状の不純物とで粒子径が比較的近い場合、粒子状の不純物を完全に除去しようとメッシュを細かくすると目詰まりを起こすことがあり、逆にメッシュを粗くすると粒子状の不純物がスクリーンを通過して除去できないことがあるので注意が必要である。また、除鉄機は、ネオジウム、鉄、ボロ

ン系希土類等の磁石を使用して、磁性物質を除去するものであり、鉄、一部のSU Sは除去されるが磁性を持たない銅、ニッケル、亜鉛などは除去されないので、これも使用に際しては注意が必要である。好ましい態様では、分級機を主に用いて、スクリーンまたは除鉄機は分級機と併用する。

【0054】

分級機は、前記したとおり、除去対象物質である粒子状の不純物と活物質との粒子径の差だけでなく、密度の差も利用して粒子状の不純物を除去するものである。一般的な活物質の平均粒子径 $6\mu\text{m}$ に対して、セパレーターを貫通してマイクロショートを起こす不純物の粒子径は、明確な値は不明であるが、 $10\mu\text{m}$ 程度から数 $100\mu\text{m}$ のオーダーと推測される。また、密度は一般的な活物質が 5g/cc 程度であるのに対して、粒子状の金属性不純物は $7\sim 9\text{g/cc}$ であり、分級機を利用して分別するのに十分な差がある。このことから分級機を用いることにより粒子径と密度の差を利用して、活物質中に存在する微量の粒子状の不純物を効果的に分離、除去できる。

【0055】

このような分級機としては、任意のものが用いられるが、特に、粒子に作用する遠心力と中心向きの空気抵抗との釣り合い関係から分級を行う乾式分級機であることが好ましい。本発明の製造法においては、粒子状の金属性不純物は乾式分級機を使用することによって、工程を流れている粉体の状態のままで、確実に分離および除去される。

【0056】

分級機には、湿式分級機、および乾式分級機があり、さらに湿式分級機には、シックナータイプの分級機、サイクロンタイプの分級機などがある。しかし、湿式分級機では、活物質を水中に懸濁させることにより、活物質どうしの凝集が起こり、粒子径が大きくなり、特に溶液中の活物質濃度が5%以上に高くなると凝集が著しい。また、水中の塩濃度が多い場合も凝集が顕著である。粒子径が凝集により大きくなると、除去対象物質である粒子状の金属性不純物の粒子径と同等以上になるため、粒子径の差による分離効果が弱められ、分離が悪くなることが予想される。そのため粒子状の金属性不純物は十分に除去でされず、ひいてはマイ

クロショート防止効果も低減してしまう。

【0057】

また、湿式分級機では、活物質を水中に懸濁させることにより、活物質からのリチウムの溶出、活物質の表面状態の変化、およびその他による電池特性の低下も懸念される。

【0058】

このように本発明の製造法においては、粒子状の金属性不純物を、工程を流れている粉体の状態のままで粒子径の差、密度の差によって微量であっても確実に分離することができ、また、湿式分級機のようにリチウムの溶出はなく、表面状態の変化も少ないので、乾式分級機を用いることが好ましい。

【0059】

本発明の製造法において、分級機を用いて粒子状の金属性不純物を除去する場合、その分級点をどこに設定するかで、粒子状の金属性不純物の除去される程度が変化する。乾式分級機の場合、分級ローターの回転数(遠心力)と空気流量(空気抵抗)を調整し、分級点を変化させて粒子状の金属性不純物の除去率を調べた結果は図2に示すとおりである。この検討結果によれば、粒子状の金属性不純物は、分級点 $15\mu\text{m}$ 以下ではほぼ100%除去されるが、 $15\mu\text{m}$ 以上になると急激に除去率が低下する傾向が見られる。これは、粒子状の金属性不純物の粒子径が概略 $15\mu\text{m}$ 以上であるためと推測される。このように、本発明の製造法において、分級機を用いて粒子状の金属性不純物を除去する場合、分級点を $15\mu\text{m}$ 以下にすることにより粒子状の不純物を十分に分離し除去することができる。従って、本発明の製造法において、分級機を用いて粒子状の金属性不純物を除去する場合、分級点を $15\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

【0060】

なお、分級点をこれよりも高い数値とすると、粒子状の金属性不純物が多少残存する。例えば、粒子状の金属性不純物が80%程度除去されても、初期充電時の電圧低下不良の改良効果は顕著ではない。これは、電池の中で1点でもマイクロショートを起こすと電圧が低下するためであり、粒子状の不純物を十分に除去する必要があることを示している。

【0061】

また、本発明の製造法において、粒子状の金属性不純物を分級機により除去する前に、凝集粒子を粉碎装置で粉碎する事が好ましい。活物質は、表面に空気中の水分の吸着、あるいは粒子間の静電的な引力により凝集粒子を形成していることが多い。凝集力の弱い凝集粒子は、分級機にかけたときに分散エリアで分散されるが、凝集力の強い粒子はそのままの状態で見かけ上大きな粒子となり粗粒子として分離され除去される。そのため分離後の活物質の回収率が低下してしまう。従って、分級する前にあらかじめ凝集粒子を粉碎機で粉碎しておくことにより、活物質の回収率が向上するとともに、粒子状の不純物の分離も改良される。

凝集粒子を粉碎する粉碎機は、ジェットミル、ピンミル、ハンマーミル、ボールミル、およびその他があるが、これらのうちジェットミルが好ましい。ジェットミルは、ジェット気流の速度を変化させることにより容易に粉碎力を制御することができる。ジェット気流とともに粉碎部に送り込まれた凝集粒子を含む活物質は、衝突板または装置の壁面に衝突し、あるいは粒子同士の衝突により凝集粒子が1次粒子まで粉碎される。粉碎は、ジェット気流の速度を調整して、凝集粒子を粉碎するのに十分な程度の弱い粉碎処理を行うべきである。強い粉碎を行うと1次粒子がさらに細かく粉碎されて粒子径分布が小粒子径側に変化し電池特性に影響することがあるので注意が必要である。

【0062】

本発明の製造法においては、分級機で分級する前にあらかじめ凝集粒子を、粉碎しているので、凝集粒子が粗粒子側に分離されることがなく、その分だけ正極活物質の回収率が向上するだけでなく、粒子状の不純物の分離が確実となる。

【0063】

また、本発明の製造法において、分級機によって粒子状の金属性不純物を除去する場合、分級して得られた粗粒子（粒子状の金属性不純物を含む成分）を再分級することができる。このような操作によって正極活物質、あるいは正極活物質合剤を再回収することができるので、収率を向上させることができる。

【0064】

【発明の実施の形態】

実施例 1

以下に本発明に係る非水電解液二次電池および非水電解液二次電池用の正極の製造法に関する第 1 の実施の形態を説明する。

【0065】

炭酸リチウムと四三酸化コバルトをリチウムとコバルトの原子比が 1 対 1 になるように混合し、空气中、900℃で 5 時間焼成することにより、正極活物質であるリチウム-コバルト複合酸化物を合成した。得られた活物質を粉碎機で平均粒子径 5 μm 程度まで粉碎した。粉碎後、粒子状の不純物を除去するために遠心式乾式分級機で分級した。乾式分級機の原料投入口より供給された活物質は、空気の流れに乗って付属の分散エリアで十分分散された後、分級エリアに送り込まれる。ここで活物質は、分級ローターの回転流による遠心力と接線方向から中心部に向かって流れる空気流の抵抗力を受け、粗粒子はより遠心力に、微粒子はより空気抵抗力に影響され、粗粒子は遠心力によって分級ローターの外に飛ばされ捕集用サイクロンを経て、粗粒子回収部で回収される。粒子径の大きい、密度の高い粒子状の不純物および粒子径の大きい活物質はこの粗粒子回収部で回収される。一方、微粒子は空気流とともにローターの内部側に送り込まれ捕集用サイクロンを経て微粒子回収部またはフィルターに捕集される。活物質は、大部分が微粒子回収部で回収される。この乾式分級機において、分級点は、空気流量を一定にして分級機のローター回転数を調整することによって容易に分級点を調整することができる。本例では分級点を 15 μm に調整し、原料に含まれる粒子状の不純物および焼成、粉碎工程から混入する微量の粒子状の不純物を粗粒子回収部に分離し、分離された粒子状の不純物および粒子径の大きい活物質は廃棄した。

【0066】

分級後、活物質中の不純物を ICP 法により分析した結果、鉄 200 p.p.m 以下、銅 50 p.p.m 以下、亜鉛 20 p.p.m 以下、ニッケル 400 p.p.m 以下、マンガン 40 p.p.m 以下であった。

【0067】

また、活物質に銅粒子 (10 μm)、鉄粒子 (10 μm) を数 100 p.p.m 添加し、同条件で分級した結果、すべて粗粒子回収部に分離されることを確認した。すなわち

前記した方法で $10\mu\text{m}$ 以上の粒子状の不純物が除去されていることを示している。

【0068】

一方、微粒子回収部に分離された活物質を、正極活物質として100重量部、アセチレンブラック3重量部、グラファイト3重量部を混合して正極活物質合剤とし、フッ素樹脂バインダー4重量部になるように溶解させたNMP(N-メチルピロリドン)溶液中に懸濁させてスラリー状とした後、分散装置を通して活物質、フィラーなどを充分分散させたスラリーを集電体であるアルミニウム箔の両面に塗付し、乾燥後プレスして片面 $100\mu\text{m}$ に調整し、所定の寸法に切断して電極とした。負極は、平均繊維径 $10\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $18\mu\text{m}$ のメソフェーズピッチ系炭素繊維を100重量部、これに炭素系導電性フィラー8部、ゴム系バインダーであるSBR(スチレン・ブタジエンゴム)3部を溶媒中に懸濁させてスラリー状とした後、分散装置を通して活物質、フィラーなどを充分分散させたスラリーを集電体である銅箔の両面に塗付し、乾燥後プレスして片面 $100\mu\text{m}$ に調整し、所定の寸法に切断して電極とした。この様にして得られた電極を用いて図3に示すように円筒形電池を組み立てた。図3に示すように、正極4および負極6は、ポリエチレン性の微多孔性セパレーター5を介して巻回され、電極体3としてのコイル状物が構成されている。コイル状物は、円筒形の容器1内に挿入され、エチレンカーボネート、メチルエチルカーボネートからなる当量の混合溶液に六フッ化リン酸リチウムを濃度が1モル/リットルになるよう溶解させた非水系電解液が含浸されている。そして、容器1は、封目板8によって封口されている。なお、図中の容器1の底面側が負極端子であり、上部の9が正極端子である。このようにして容量が1600mAhの非水電解液二次電池を得た。

【0069】

この試験電池に付いて、充電を4.2Vまで定電流1600mAで行った後、さらに4.2Vの定電圧でトータル3時間行った。この電池を室温で1週間放置し、電圧の低下を測定し、電圧低下が80mV以上のものを不良品として、初期充電による電圧低下不良率を調べた。

【0070】

実施例 2

粒子状の不純物を除去する工程を、活物質に導電性フィラー、バインダー等を添加、混合して活物質合剤を得る工程の次に設けたこと以外は、実施例 1 と同様にして正極を製造し、その後実施例 1 の場合と同様にして試験電池を作製し試験を行った。

【0071】

実施例 3

粒子状の不純物を除去する工程において、分級機で分級する前にあらかじめ凝集粒子を、粉砕機で粉砕したこと以外は実施例 1 と同様にして正極を製造し、その後実施例 1 の場合と同様にして試験電池を作製し試験を行った。あらかじめ凝集粒子を粉砕する粉砕機は、ジェットミルを使用した。粉砕後の粒子径分布を測定しながらジェット気流の速度を調整し、凝集粒子がほぼ 1 次粒子まで粉砕される条件を見出して処理を行った。

【0072】

実施例 4

粒子状の不純物を除去する工程において、分級機で粗粒子側に分離された粒子状の不純物と粒子径の大きい正極活物質を同じ分級点 $15\mu\text{m}$ で再分級したこと以外は、実施例 1 と同様にして正極を製造し、その後実施例 1 の場合と同様にして試験電池を作製し試験を行った。

【0073】

比較例

粒子状の不純物を除去する工程において、乾式分級機は、分級点 $30\mu\text{m}$ で分級したこと以外は、前記実施例 1 と同様にして正極を製造し、その後実施例 1 の場合と同様にして試験電池を作製し試験を行った。

【0074】

従来例

従来の正極活物質を製造する方法、すなわち正極活物質の製造方法において粒子状の不純物を除去する工程がないこと以外は実施例 1 と同様にして正極を製造し、その後実施例 1 の場合と同様にして試験電池を作製し試験を行った。

【0075】

上記の各実施例および比較例、従来例において構成した電池の初期充電による電圧低下不良率、および分級後の活物質の回収率は表1に示す通りであった。

表1

	初期充電による 電圧低下不良率 (%)	分級後の活物質 回収率 (%)
実施例1	0.7	97
実施例2	0.7	96
実施例3	0.5	97
実施例4	0.7	99
比較例	4.0	99
従来例	10.0	100(分級無し)

【0076】

表1より本発明の構成とすることにより、従来例に比べ初期充電による電圧低下不良率を少なくすることができ、電池としての製品歩留まりを向上させることができることがわかる。また、実施例3では、分級する前にあらかじめ凝集粒子を分散しているため粒子状の不純物の分離がさらに改良され、不良率もより小さくなっている。実施例4では分離して除去した粗粒子を再分級して、微粒子を再回収しているため活物質の回収率が高くなっている。これに対して、比較例では、分級点が $30\mu\text{m}$ であるため、粒子状の不純物が十分に除去されていないため、初期充電による電圧低下不良率は高くなっている。

【0077】

【発明の効果】

本発明の非水電解液二次電池用の正極、およびそれを用いた本発明の非水電解液二次電池は、初期充電時の電圧低下不良が少ないものであり、また、本発明の製造法によれば、初期充電時における電圧低下不良の頻度を下げることができ、製造される正極およびその正極を用いた非水電解液二次電池の製造歩留まりを改良することができることは、【発明の概要】の項に前記したとおりである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の非水電解質二次電池用の正極の製造法の一例を示すフローチャート。

【図 2】

本発明の乾式分級機の分級点と粒子状の金属性不純物の除去率との関係を示す図。

【図 3】

本発明に係わる円筒型リチウム二次電池を示す部分断面図。

【図 4】

従来の非水電解質二次電池用の正極の製造法を示すフローチャート。

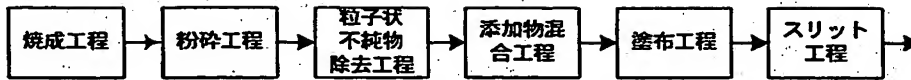
【符号の説明】

- 1 容器
- 3 電極体
- 4 正極
- 5 セパレーター
- 6 負極
- 8 封目板
- 9 正極端子

【書類名】 図面

【図 1】

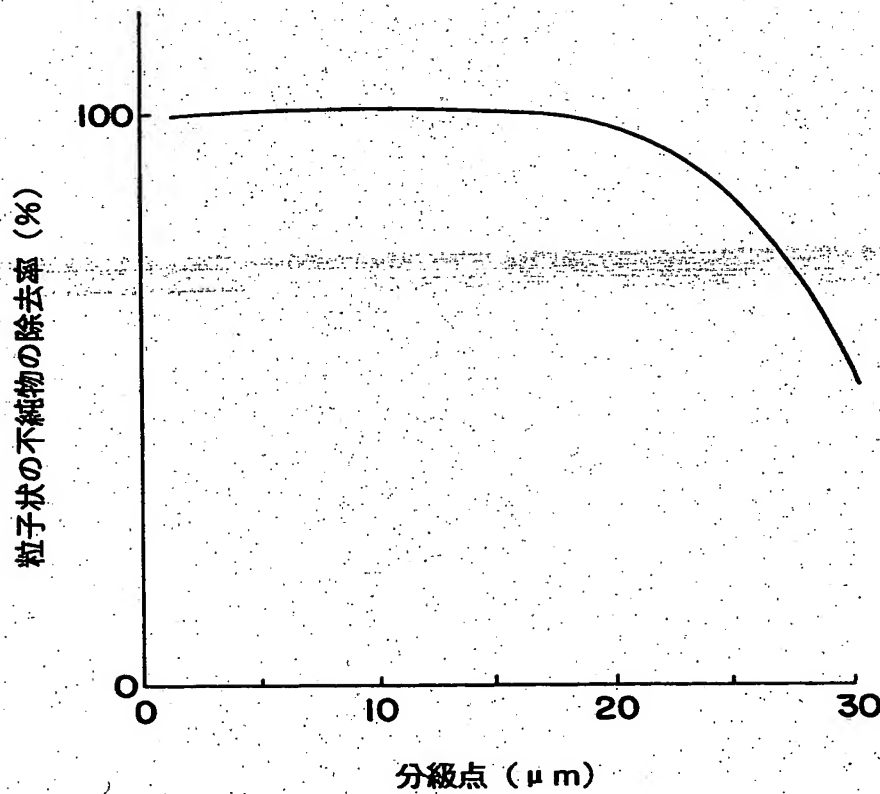
(A)



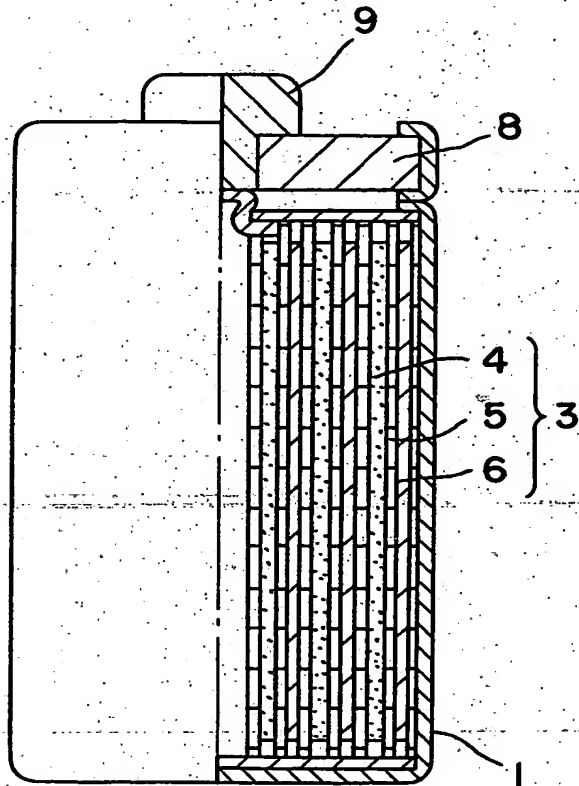
(B)



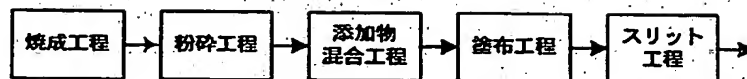
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 初期充電時の電圧低下不良が少ない非水電解液二次電池用の正極、ならびにそれを用いた非水電解液二次電池と。それらの製造法の提供。

【解決手段】 粒子状の金属性不純物が除去された正極と、負極と、正極および負極の間に配置されたセパレーターと、正極と負極の間に充填された、リチウム塩を含む非水電解液とからなることを特徴とする非水電解液二次電池。この正極は、焼成された正極用の活物質、または活物質に添加剤が添加された活物質合剤から、粒子状の金属性不純物を分級機などにより除去することにより製造される。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003078]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
氏 名 株式会社東芝

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[593052763]

- | | |
|----------|--------------------|
| 1. 変更年月日 | 1994年12月14日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 |
| 氏 名 | 株式会社エイ・ティーバッテリー |
| 2. 変更年月日 | 2000年 4月 6日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 東京都品川区東品川4丁目10番27号 |
| 氏 名 | 株式会社エイ・ティーバッテリー |